

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-89171

(P2000-89171A)

(43) 公開日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 2 C 7/02		G 0 2 C 7/02	2 H 0 0 6
A 6 1 L 27/00		A 6 1 L 27/00	D 2 H 0 4 8
C 0 8 G 77/388		C 0 8 G 77/388	4 C 0 8 1
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	4 J 0 3 5
5/22		5/22	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-254802

(22) 出願日 平成10年9月9日 (1998.9.9)

(71) 出願人 598127826

キャノンスター株式会社

東京都港区港南2丁目13番29号 キャノン

オブティカルセンター内

(72) 発明者 一戸 節

長野県上田市材木町2-13-12-301

(72) 発明者 白井 汪芳

長野県小県郡丸子町長瀬2496

(72) 発明者 中島 敏之

千葉県松戸市栗山64-2

(74) 代理人 100083714

弁理士 舟橋 榮子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 眼用レンズ材料

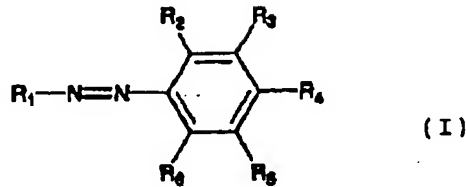
(57) 【要約】

【課題】青色光を吸収してヒト水晶体の分光透過特性を有する眼用レンズ材料を提供する。

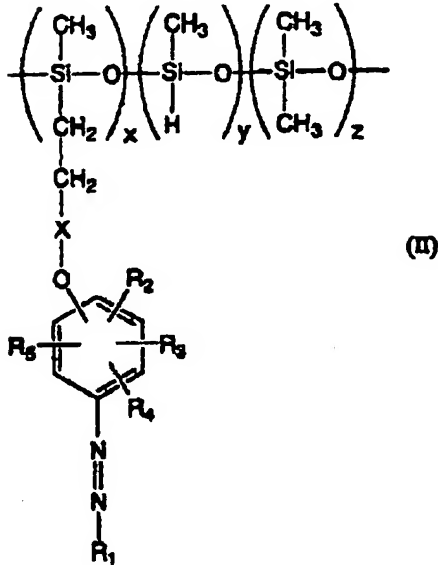
【解決手段】ヒドロシリル基を有するシリコーンポリマーの側鎖にあるヒドロシリル基の一部に対して特定物質を付加反応させることによって得られる、眼用レンズ材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ヒドロシル基を有するシリコンポリマーの側鎖にあるヒドロシル基の一部に対して式(I)



## 【化2】



式中、 $R_1$ はフェニル基、ナフチル基およびアントラニル基からなる群より選ばれた置換基であって、それらの芳香環に結合した水素原子の一部または全部が、 $C_1$ から $C_3$ までのアルキル基及びアルコキシ基、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子で置換されていても良く、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ は同一のあるいは異なる、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、 $C_1$ から $C_{20}$ までのアルキル基、または $C_1$ から $C_{20}$ までのアルコキシ基を表わす。また、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ のうち少なくとも一つは式(III)に示された不飽和結合を含む基である。

## 【化3】



ここで、XはC、H、N、O、F、Si、P、S、ClまたはBrの組み合わせからなる10原子までの非環状の有機または無機スパーサー基である。

【請求項2】付加反応可能な紫外線吸収剤を担持した請求項1に記載の眼内レンズ材料。

【請求項3】ヒドロシル基を有するシリコンポリマーの側鎖にあるヒドロシル基の一部に対して黄色染料を付加反応させたシリコンポリマーと紫外線吸収剤を

に示す物質を付加反応させることによって得られる、式(II)に示される眼用レンズ材料。

## 【化1】

担持したシリコンポリマーとを混合して得られる眼用レンズ材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、青色光を吸収してヒト水晶体の分光特性に類似した特性を有する眼用レンズ材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】青色光(波長380~450nm)や紫外線(波長380nm以下)の人眼に対する危険性が近年指摘されている。眼用レンズは、そのようなエネルギーの高い光線から眼を防御する機能を持つべきである。太陽は、紫外線、可視光及び、赤外線等の電磁波を大量に放射しており、大気を通して地球表面に到達する放射電磁波は、その波長により深紫外線(230~300nm)、近紫外線(300~400nm)、可視光(400~700nm)、近赤外線(700~1400nm)、遠赤外線(1400nm以上)等に分類されている。しかし深紫外領域の電磁波は角膜で、近紫外線領域の電磁波は水晶体に吸収され、網膜まで到達せずに網膜上の視細胞を保護している。

【0003】また、人水晶体は加齢に伴い可視光線透過特性に変化が生じる。若年層では比較的長波長の近紫外域から、青色光まで大きな吸収なく透過していたものが、加齢に伴い380nmから500nm付近にかけての透過率が減少して黄色味を帯びてくる。そのため、老人性白内障などの理由により水晶体を摘出した後、無色透明な眼内レンズ、コンタクトレンズのような眼用レンズで屈折矯正すると、摘出前は水晶体で吸収していた近紫外光、青色光が眼内を透過し、網膜にまで到達するようになるため、全体に青みがかった視覚となり、いわゆる青視症を呈することとなる。

【0004】従来の眼内レンズ、コンタクトレンズのような眼用レンズに使われていたPMMA等の無色透明な樹脂材料は、透過波長域が紫外線にまで及ぶため、網膜への光毒性が指摘されていた。この問題を解決するために波長400nm以下の光を吸収する紫外線吸収剤を眼用レンズ素材に混入または化学結合することで、有害な紫外線から眼底網膜を守る機能を持たせたものが特開昭60-232149号公報、特開昭61-52873号公報等で開示されている。

【0005】また、最近になって、青視症を軽減するために、400～500nmの波長域で吸収を持つ重合性色素とレンズ形成用モノマーとを共重合する、または色素をレンズモノマーに混入する等により人水晶体の分光透過特性に近似した眼用レンズが、例えば特公平7-28911号公報や特開平7-24052号公報に公開されている。特開平1-299560号公報には、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、およびイソプロペニル基から選択される重合可能な基を有する紫外線吸収剤、ならびにアクリロイル基、アリル基、およびイソプロペニル基から選択される重合可能な基を重合可能な染料をレンズ形成モノマーと共重合する眼内レンズ材料が開示されている。

【0006】また、特開平9-187499号公報には、ポリマー性の眼用レンズ材料に、アクリレートモノマーおよびメタクリレートモノマーからなるレンズ形成用モノマー、1個から4個の重合可能なアクリレートまたはメタクリレート基を有する重合可能な黄色染料を含む眼用レンズ材料が開示されている。さらに、特開平7-24052号公報には軟性材料には黄色、黄褐色、橙色着色剤と紫外線吸収剤を混入する青視症補正用の軟性眼内レンズが開示されている。しかしながら、前記特開平1-299560号公報および特開平9-187499号公報に開示されている眼用レンズ材料は染料が重合性色素であり、重合後の高分子に着色剤や紫外線吸収剤を担持反応により化学結合する方法、および当該方法を用いて合成された眼用レンズ材料についてはなんらの記述もない。また、これらに開示される方法において、染料は重合性の色素であり、レンズ材料モノマーと混合し共重合する方法であるために、重合過程で生じた低分子オリゴマーや未反応のモノマーがレンズ材料から滲出する可能性は排除できない。

【0007】また、前記特開平7-24052号公報において開示された眼用レンズ材料においても、着色剤、紫外線吸収剤の混入量を少なくすることができるとして、ものの、前二者と同様に重合後の高分子に着色剤や紫外線吸収剤を担持反応により化学結合する方法につい

てはなんらの開示がなく、単にそれらを混入しているに過ぎず、溶出の可能性は排除できない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、吸収剤自体をポリマー鎖に直接結合させることにより、人水晶体の分光透過特性に類似して可視光線の青色領域にある程度の吸収特性を持たせ、しかも吸収剤自体が外部に溶出することを回避する眼用レンズ材料を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の第一の眼用レンズ材料は、ヒドロシリル基を有する透明なシリコンポリマーの側鎖に存在するヒドロシリル基の一部に、所定の黄色染料を担持反応させることによって得られる眼用レンズ材料である。本発明の第二の眼用レンズ材料は、前記眼用レンズ材料に、さらに、シリコンポリマーに付加反応可能な紫外線吸収剤を担持反応させることにより得られるものである。

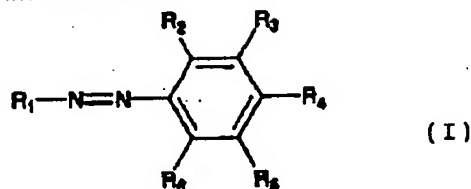
【0010】本発明の第三の眼用レンズ材料は、第一の眼用レンズ材料と紫外線吸収剤を担持反応させたシリコンポリマーとを適当な混合比で混合して得られる眼用レンズ材料である。本発明の眼用レンズ材料は、染料分子がポリマー側鎖に直接結合するため、その滲出の可能性を低減することができ、青色光を吸収することで、特に無水晶体眼用のコンタクトレンズ、眼内レンズに使用することで、青視症などの色覚変化を低減することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の眼用レンズは、アゾベンゼンを基本骨格とし、アリル基などの不飽和アルキル基を側鎖に持つ黄色染料をシリコンポリマーに担持させることにより、紫外光を吸収し、青色光を吸収し、水晶体摘出患者に対して起こる青視症等の色覚変化を解消するという特徴を持つ。本発明の眼用レンズは着色剤として次式(I)に示される一般式を持つ：

【0012】

【化4】



【0013】式中、R<sub>1</sub>はフェニル基、ナフチル基およびアントラニル基からなる群より選ばれた置換基であって、それらの芳香環に結合した水素原子の一部または全部が、C<sub>1</sub>からC<sub>3</sub>までのアルキル基及びアルコキシル基、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子で置換されているも良く、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は同一のあるいは異なる、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>からC<sub>20</sub>

迄のアルキル基、またはC<sub>1</sub>からC<sub>20</sub>迄のアルコキシル基を表わす。また、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>のうち少なくとも一つは次式(III)に示された不飽和結合を含む基である。

【0014】

【化5】



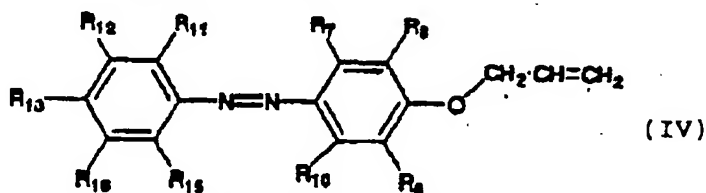
(III)

ここで、XはC、H、N、O、F、Si、P、S、ClまたはBrの組み合わせからなる10原子までの非環状の有機または無

機スペーサー基である。本発明に関わる眼用レンズに付加される色素の一例として次式(IV)の化合物を含む。

【0015】

【化6】



(IV)

式中、R<sub>7</sub>~R<sub>15</sub>は、C<sub>1</sub>からC<sub>10</sub>までの直鎖あるいは枝分かれしたアルキル基、C<sub>1</sub>からC<sub>10</sub>までの直鎖あるいは枝分かれしたアルコキシル基、水素原子、水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアン基、ハロゲン原子または

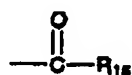
【0016】

【化7】

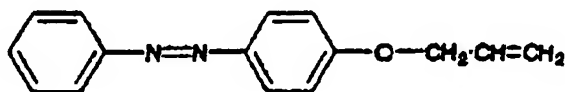
から選択される、同一または異なる基であり、R<sub>16</sub>はC<sub>1</sub>からC<sub>10</sub>までの直鎖あるいは枝分かれしたアルキル基である。式(IV)の好ましい化合物は、次式に示した4-アリルオキシアゾベンゼン(化合物1)である。

【0017】

【化8】



(V)

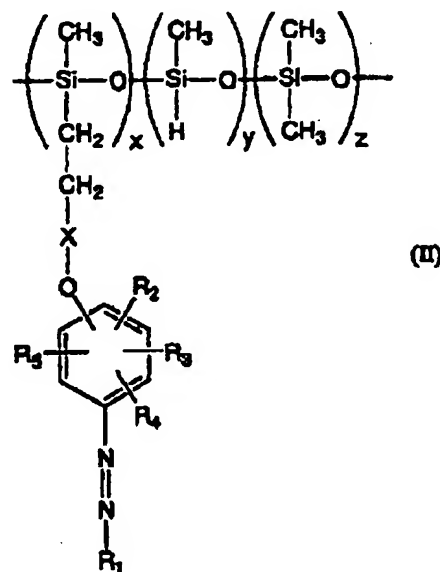


化合物1

【0018】式(IV)の化合物は、置換アニリン化合物、置換フェノール化合物、その他の置換ベンゼン化合物、置換アゾベンゼン化合物を出発物質として合成され得る。本発明の眼用レンズは、式(I)に示した化合物を担持したシリコンポリマーである。式(I)に示した化合物は、ヒドロシリル基を有するシリコンポリマー-1重量部に対し、0.01~0.02重量部の割合で混合し、付加反応を行うことにより化学結合にて担持される。例えば、ジメチルシロキサン-メチルシロキサンコポリマーに白金錯体を触媒として担持すると、下記式(II)の一般式で表わされるシリコンポリマーを得る。

【0019】

【化9】



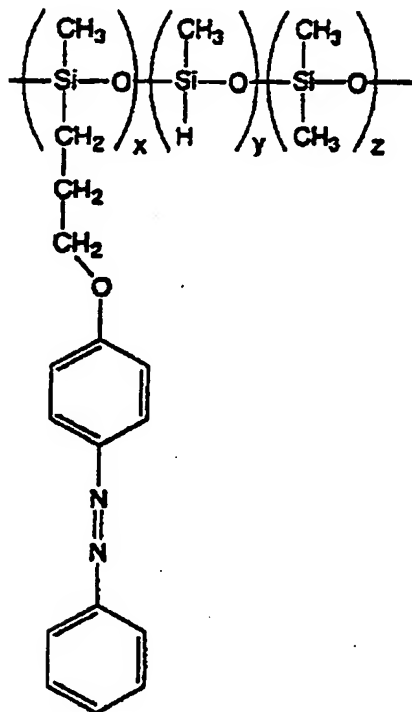
(II)

【0020】式中、R<sub>1</sub>はフェニル基、ナフチル基およびアントラニル基からなる群より選ばれた置換基であって、それらの芳香環に結合した水素原子の一部または全部が、C<sub>1</sub>からC<sub>3</sub>までの直鎖あるいは枝分かれしたアルキル基及びアルコキシル基、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子で置換されていても良く、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は同一のあるいは異なる、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>からC<sub>20</sub>までの直鎖あるいは枝分かれしたアル

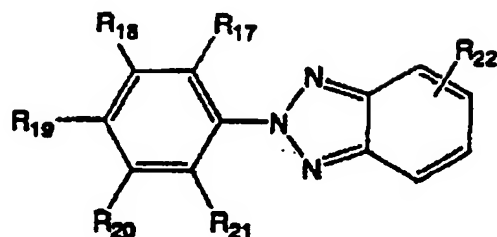
キル基、または $C_1$ から $C_{20}$ までのアルコキシ基を表わす。前記式(II)の好ましい化合物は、前記化合物1の4-アリルオキシアゾベンゼンを、ジメチルシロキサン-メチルヒドロシロキサンコポリマーに白金錯体を触媒として付加することにより得られる次式で示される化合物2である。

【0021】

【化10】



化合物2



(VI)

【0025】式中、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ は、水素原子、水酸基、または $C_1$ から $C_8$ までの直鎖あるいは枝分かれしたアルキル基から選択される基であり、このうちの少なくとも一つはペンテニル基、ブテニル基、アリル基またはビニル基から選択される二重結合

【0022】着色剤の担体となるシリコンポリマーは、ジメチルシロキサン-メチルヒドロシロキサンコポリマーに限らず、ヒドロシリル基を持つシリコンポリマーであればよい。例えば、ポリメチルヒドロシロキサン、ポリエチルヒドロシロキサン、ポリフェニル(ジメチルヒドロシロキシ)シロキサン、メチルヒドロシロキサン-フェニルメチルシロキサンコポリマーに本着色剤を担持したシリコンポリマーを含む。

【0023】本発明には、着色剤に加えて、紫外線吸収剤を担持したシリコンポリマーまたは、本着色剤を担持したシリコンポリマーに、別途合成した紫外線吸収剤を担持したシリコンポリマーを混合したものを含む。本発明において使用される好ましい紫外線吸収剤には次式(VI)で示される化合物が含まれる。

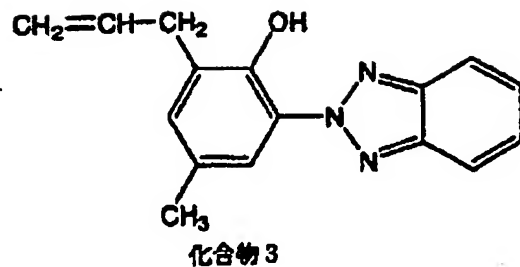
【0024】

【化11】

を含んだ置換基である。式(VI)の好ましい紫外線吸収剤は、化合物3の2-(3'-アリル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールであり、

【0026】

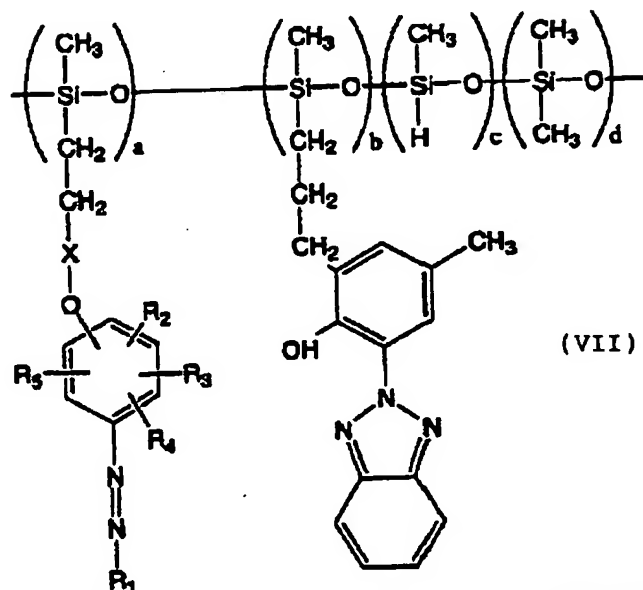
【化12】



これを本発明の着色剤とともにシリコンポリマーに担持すると式(VII)に示すシリコンポリマーを得ることができる。

【0027】

【化13】



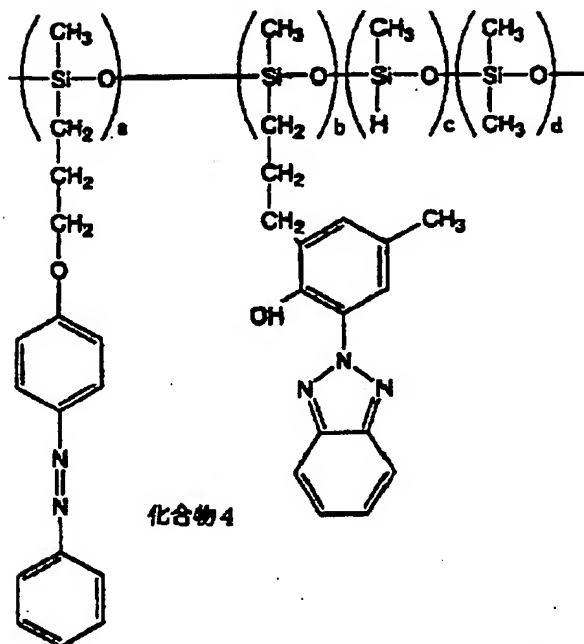
【0028】ここでいう紫外線吸収剤は、ヒドロシリル基を有するシリコンに対して付加が可能な紫外線吸収剤であれば、どのようなものでも用いて良いものとし、例えば上記式(VII)で示される化合物に代表されるベンゾトリアゾール系の化合物の他、ベンゾフェノン系、フタロシアニン系、サルシレート系、シアノアクリレート系等のうち、側鎖にヒドロシリル基に対して付加反応が可能な官能基を持つ化合物が該当する。

【0029】式(VII)の好ましい化合物は、前記化合

物1の4-アリルオキシアゾベンゼンと前記化合物3の2-(3'-アリル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールを、ジメチルシロキサン-メチルヒドロシロキサンに白金錯体を触媒として付加することにより得られる、次式で示される化合物4である。

【0030】

【化14】

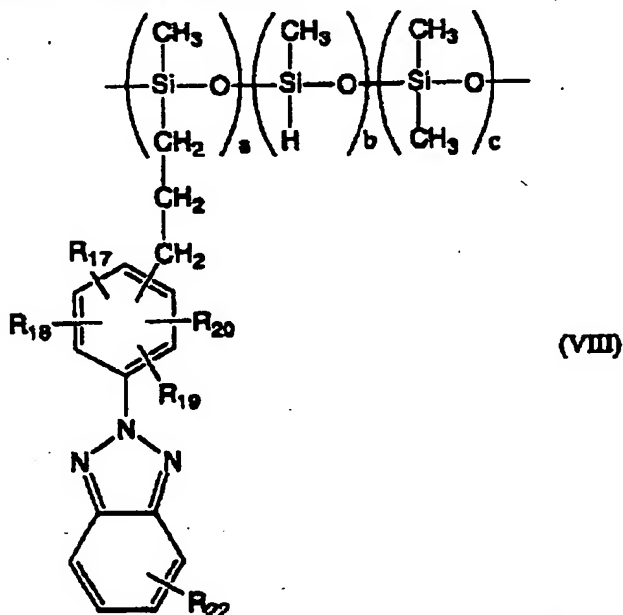


【0031】また、本発明には、着色剤を担持したシリコンポリマー（A）と紫外線吸収剤を担持したシリコンポリマー（B）を混合したものも包含する。十分な紫外線吸収力と好ましい色調を得るために、混合割合は重量比で（A）／（B）＝1／9～1の範囲が望ましい。例えば、前記式（II）に示されるような紫外線吸収剤を担

持したシリコンポリマーと次式（VIII）で示されるような紫外線吸収剤を担持したシリコンポリマーの混合物も本発明に包含される。

【0032】

【化15】



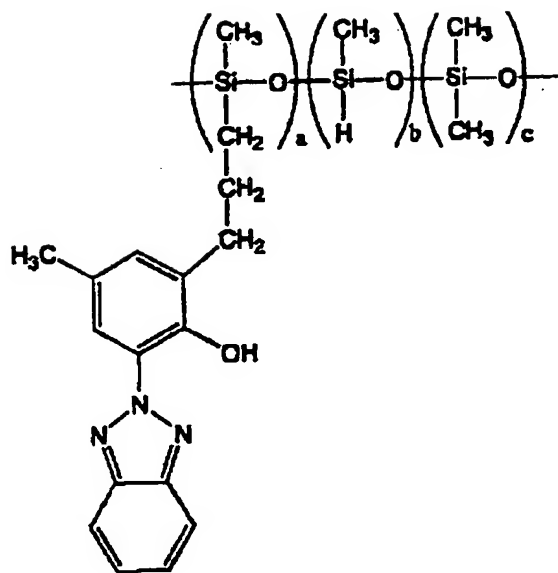
式中、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ は互いに独立して、水素原子、水酸基、または $C_1$ から $C_8$ までの直鎖あるいは枝分かれしたアルキル基から選択される置換基である。式（VIII）の好ましい化合物は、化合物3の2-（3'-アリル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾールをジメチルシロキサン-メチルヒドロシロキサンコポリマーに白金錯体を触媒とし

て担持することで得られる、以下に示す式で示される化合物5である。

【0033】

【化16】





化合物5

## 【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

## 実施例1

a) 化合物1の合成：市販の4-ヒドロキシアゾベンゼンをアセトン中に溶解し、等モル量の水酸化カリウムを加えて、水酸基をカリウム塩に変換した。そこへ室温で等モル量の臭化アリルを加えることにより、4-アリルオキシアゾベンゼンを得た。数時間、室温中での反応後、溶液を純水で洗浄し、次いで1 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液で5回洗浄した。溶液が中性になるまで再び純水で洗浄し得られたオレンジ色の液体の溶媒を留去することにより濃縮した。冷エタノールから再結晶すると、オレンジ色の固体が得られた。固体生成物を乾固して赤外吸収スペクトル、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定した結果、化合物1が合成されていることを確認した。

## 【0035】b) 化合物2の合成

上記のようにして得られた化合物1の0.05gを10mlの蒸留精製したトルエンに溶解し、ジメチルシロキサン-メチルヒドロシロキサンコポリマー10gに加えた。1 ppm相当の白金触媒を加え、100℃にて3時間反応した。反応後溶媒を除去し、オレンジ色のシリコンオイルを得た。赤外吸収スペクトル、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定した結果、化合物2が合成されていることを確認した。

た。合成された化合物2を眼用レンズ材料として使用した。この化合物から染料分子が滲出することなく、青色光を吸収するレンズが得られた。

## 【0036】実施例2

a) 化合物3の合成：市販の2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールをアセトンに溶解し、1モル量の水酸化カリウムで処理することにより水酸基をカリウム塩に変換した。続いて、等モル量の臭化アリルを加え、室温にて数時間反応を行った。溶液に塩化メチレンと純水を加え、純水にて数回の洗浄後、有機溶媒層を分離し減圧乾燥を行った。得られた2-(2'-アリルオキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールを、250℃に熱したシリコンバス中で15分間攪拌しクライゼン転移を行った。冷エタノールから再結晶すると、ベージュ色の固体を得た。生成物を乾固後、赤外吸収スペクトル、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定した結果、化合物3が合成されていることを確認した。

## 【0037】b) 化合物4の合成

上記のようにして得られた化合物3を0.67g、および0.05gの化合物1を0.05g計り取り、10mlの蒸留精製したトルエンに溶解し、ジメチルシロキサン-メチルヒドロシロキサンコポリマー10gを加えた。1 ppm相当の白金触媒を加え、100℃にて3時間反応した。反応後、溶媒を留去し、オレンジ色のシリコンオイルを得た。赤外吸収スペクトル、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定した結果、化合物4が得られていることを確認した。合成された化合物4を眼用レンズ材料として使用した。この化合物から染料分子が滲出することなく、紫外光、および青色光を透過吸収するレンズが得られた。

## 【0038】実施例3

## 化合物5の合成

化合物3の0.67gをジメチルシロキサン-メチルヒドロシロキサンコポリマー10gに直接加え、続いて1 ppm相当の白金触媒を加え、100℃にて30分間反応した。反応後、マイクロフィルターにて不溶成分を除去し、淡黄色のシリコンオイルを得た。赤外吸収スペクトル、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定した結果、化合物5が合成されていることを確認した。合成された化合物5と前記化合物2を重量比で5:1の割合で混合し、これを眼用レンズ材料として使用した。この化合物から染料分子が滲出することなく、紫外光、および青色光を透過吸収するレンズが得られた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

G02C 7/04

// C09K 3/00

識別記号

104

FI

G02C 7/04

C09K 3/00

テマコード(参考)

104C

Fターム(参考) 2H006 BB07  
2H048 CA13 CA20 CA27  
4C081 AB21 AB22 BB03 CA052  
CA271 CB021 CC01 DA01  
DC12 EA05  
4J035 BA02 CA02U CA021 CA08M  
CA082 CA18M CA181 CA22M  
CA221 CA30M CA30N CA301  
FB01 FB02 LA04 LB20